

Gemisch zum Aufbringen eines polymeren korrosionsbeständigen elektrisch schweißbaren Überzugs und Verfahren zum Herstellen dieses Überzugs

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren und elektrisch leitfähigen und dabei auch gut elektrisch schweißbaren Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, die gegebenenfalls vorher mit Zink oder einer Zink-haltigen Legierung überzogen und anschließend gegebenenfalls mit einer Vorbehandlung beschichtet wurde. Der Überzug soll insbesondere als Schweißprimer dienen.

Heute werden in Großserie Schweißprimer der 1. Generation im Automobilbau eingesetzt, die aus Gründen des Korrosionsschutzes chromhaltig sind, weil es bis heute sehr schwierig ist, im Korrosionsschutz gleichwertige und zugleich umweltfreundlichere Bestandteile anstelle von Chrom-haltigen Verbindungen einzusetzen. Die zum elektrischen Schweißen erforderliche elektrische Leitfähigkeit der etwa 2,5 bis 9 µm dicken polymeren Beschichtungen wird durch einen sehr hohen Gehalt an pulverigem metallischen Zink eingebettet in einer polymeren Matrix erworben. Aufgrund von Feuchtigkeit in jeder polymeren Beschichtung neigt jedoch metallisches Zink schnell zur Oxidation unter Bildung von weißer Ausblühungen (Weißrost). Durch die Oxidation des Zinkpulvers kann sich jedoch die korrosionsschützende Wirkung und die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Zinks allmählich mit fortschreitender Weißrostbildung aufbrauchen. An die begrenzt korrosionsbeständigen Schweißprimer der ersten Generation werden auch bezüglich der elektrischen Schweißbarkeit nur gewisse Anforderungen gestellt: Es genügt, wenn von einem Schweißautomaten 600 Schweißpunkte durch zwei aufeinander liegende, beidseitig beschichtete Stahlbleche von etwa 0,5 bis 2,0 mm Dicke gesetzt werden können, bevor die Schweißelektroden neu bearbeitet oder ausgetauscht werden. Der Aufbau der Beschichtungen auf den Stahlblechen umfaßt dabei typischerweise zuerst eine Schicht von Zink oder einer Zinklegierung von etwa 2 bis 7,5 µm Dicke, darauf eine Vorbehandlungsschicht von etwa 0,01 bis 1,0 µm Dicke und schließlich eine Schweißprimerschicht von einer Dicke von

deutlich unter 10 µm Dicke. Es sind daher bei jeweils drei verschiedenen, übereinander aufgebrachten, jeweils doppelseitigen Beschichtungen insgesamt 2 Bleche mit 12 Schichten bei jedem Schweißpunkt durchzukontaktieren.

An Schweißprimerbeschichtungen der 2. Generation werden für den Einsatz im Automobilbau jedoch weitaus höhere Anforderungen gerichtet: 1.) Die Korrosionsbeständigkeit eines Flansches aus zwei Blechen soll trotz Chromfreiheit etwa um den Faktor drei höher sein, da hier das erfolgreiche Durchstehen eines extrem aggressiven Korrosionsschutz-Wechseltests nach VDA 621-415 mit 20 anstelle nur 10 Zyklen à jeweils einer Woche Dauer mit Salzsprühtests, Kondenswassertests und Rekondensieren ohne das Erscheinen von Rotrost gefordert wird. Über die Testdauer von 20 Wochen wirkt sich der Test progressiv stärker aus. 2.) Beim elektrischen Schweißen soll die mit einem Schweißautomaten zum elektrischen Widerstandspunktschweißen erreichbare Zahl an Schweißpunkten entsprechend bei mindestens 1200 statt nur bei 600 liegen, bevor die Schweißelektroden ausgetauscht oder nachgearbeitet werden. 3.) Für die in immer stärkerem Ausmaß im Automobilbau genutzte Klebetechnik anstelle des Schweißens ist es erforderlich, daß die Anforderungen an die Haftfestigkeit zwischen Unterlage und Zink-haltiger Beschichtung, zwischen Zink-haltiger Beschichtung und Vorbehandlungsschicht, zwischen Vorbehandlungsschicht und Schweißprimerschicht sowie zwischen Schweißprimerschicht und Klebeschicht auch mindestens genau so hoch sind wie bei der 1. Generation der Schweißprimer, wobei die 1. Generation der Schweißprimer oft dünner aufgetragen wird (2,5 bis 3 µm, aber dann frei von elektrisch leitfähigen, harten Partikeln) als die absehbare 2. Generation der Schweißprimer aus Gründen der hohen Korrosionsanforderungen und mit der Schichtdicke auch die Haftfestigkeitsanforderungen wachsen, da mit der Trockenfilmdicke auch die Haftfestigkeit allgemein signifikant abnimmt. 4.) Außerdem wäre es vorteilhaft, wenn der Schweißprimer sich auch bei anderen Arten des Schweißens anstelle des Widerstandsschweißens hervorragend bewähren würde, da auch am Einsatz alternativer Schweißtechnik intensiv gearbeitet wird. Hierbei wird gehofft, daß mit der 2. Generation der Schweißprimer

auch die arbeitsintensive und kostspielige Hohlraumversiegelung und ggf. auch die Nahtabdichtung entfallen kann.

Außerdem ist es erforderlich, daß mit Schweißprimer beschichtete Bleche, die im Automobilbau verarbeitet werden, problemlos umgeformt werden können. Hierbei ist insbesondere ein verschleißarmes Börteln, Umbörteln, Tiefziehen oder/und Abpressen in großen Pressen erforderlich, bei dem das entsprechende Werkzeug nicht zu stark und zu schnell abgearbeitet wird und die Schweißprimerbeschichtung nicht zerstört, abgetragen, abgerissen oder ernsthaft beschädigt wird. Das betrifft insbesondere die in einer organischen Matrix eingebundenen anorganischen Anteile im Schweißprimer.

Die Publikationen des Standes der Technik zu elektrisch leitfähigen, mindestens ein Harz enthaltenden und gegebenenfalls elektrisch schweißbaren Beschichtungen beschreiben oft den Einsatz von Graphit, Ruß, Aluminium, Nickel, Zink oder/und Ferrolegierungen wie z.B. Eisenphosphiden auf Basis von Gemischen aus FeP, Fe₂P und offenbar nicht vermeidbaren Verunreinigungen. Üblicherweise wird bei den Eisenphosphiden von Ferrophos[®]-Pulvern der Occidental Chemical Corp. (= OxyChem, vormals Hooker Chem. and Plastics Corp.) ausgegangen, bei denen die Qualitäten HRS 2132 bzw. HRS 3095 eine mittlere Partikelgröße von 3,3 µm bzw. 2,8 µm nach Herstellerangaben aufweisen, aber einen erheblichen Anteil Überkorn enthalten, der an dem Partikelgrößendurchgangswert d₉₉ von 16 µm bzw. 12 µm erkennbar ist. Dieser Überkornanteil macht jedoch bei einem Partikelgrößenwert d₉₉ gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments in einer Volumendarstellung sogar etwa 32 µm bzw. etwa 24 µm aus, wobei das obere Ende der Partikelgrößenverteilungen d₁₀₀ sogar bei etwa 39 µm bzw. etwa 34 µm liegt. Alle der Anmelderin bekannten Publikationen, die Eisenphosphid als Zusatz für Beschichtungsgemische benennen, gehen von diesen Ferrophos[®]-Pulvern aus. Diese Pulverqualitäten werden offensichtlich bei allen diesen Publikationen ungemahlen eingesetzt, denn Mahlungen werden bestenfalls in einem Gemisch aus mindestens drei Komponenten vorgenommen, wobei oft das Untermischen im Vordergrund steht, aber die Korngrößen kaum oder gar nicht

verringert werden sollten. Die Mahlungen für die Herstellung von Lacken und ähnlichen Beschichtungen sind bekanntermaßen oft nur Mischverfahren oder vergleichsweise schwache Mahlungen, zumal sie meistens in einer organischen Suspension mit einem vergleichsweise geringen Eisenphosphidgehalt
5 vorgenommen werden. Da Eisenphosphide hart und spröde sind, erfordern sie eine kräftige Mahlung ohne Anwesenheit jeglicher oder in Anwesenheit von möglichst wenigen, die Mahlwirkung beeinträchtigenden Substanzen. Außerdem ist die Mahlung von feinteiligen Phosphiden nicht ungefährlich.

US 6,008,462 lehrt flüssige Beschichtungszusammensetzungen für schweißbare,
10 Seewasser-feste Primer mit einem Gehalt an metallischen Eisenpartikeln. In der Beschreibungseinleitung dieser Patentschrift werden Probleme beschrieben, die bei der Verwendung von Eisenphosphiden in Primerbeschichtungen auftreten und die ähnlich auch in US 5,260,120 angeführt werden: Hierzu gehören die außerordentlich abrasive Wirkung der Eisenphosphidpartikel bei Werkzeugen und der hohe
15 Reibungskoeffizient derartiger Beschichtungen. Diese Probleme werden in diesen Publikationen gelöst, indem Eisenpartikel anstelle von Eisenphosphidpartikeln in der Primerbeschichtung eingesetzt werden oder indem zusätzlich auf die Eisenphosphidpartikel enthaltende Beschichtung ein dünner polymerer Topcoat aufgebracht wird, der die Schweißbarkeit der derart beschichteten Bleche nicht zu
20 sehr beeinträchtigen soll.

US 4,889,773 beschreibt Elektroden zum Widerstandsschweißen, die eine Beschichtung aus Binder und mindestens einem Phosphid, vorzugsweise auf Basis von Eisenphosphiden. Diese Beschichtung zielt nicht auf die hohen Anforderungen von Schweißprimer-Beschichtungen.

25 US 4,110,117 lehrt Zink, aliphatische Polyolsilicate und teilweise auch Eisenphosphid enthaltende Beschichtungszusammensetzungen.

US 4,011,088 schützt rein anorganische Beschichtungen auf Basis von Eisenphosphid- oder/und Nickelphosphidpartikeln, die in wasserlöslichem Silicatbinder eingebettet sind.

US 3,884,705 lehrt Beschichtungen, die neben sog. Ferrolegierungen wie Eisenphosphidgemischen erhöhte Anteile an Korrosionsschutzpigmenten und ggf. auch Zinkstaub enthalten.

5 WO 96/29372 betrifft Zusammensetzungen, die neben Bindeharz Zink, Graphit und ggf. weitere Komponenten wie z.B. Eisenphosphid enthalten.

Bei der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchung von Schweißprimer-Beschichtungen auf metallischen Substraten, bei denen die Schweißprimer-Beschichtung weniger als 9 µm Trockenfilmdicke haben soll, ist es aufgefallen, daß Eisenphosphid-Überkorn nicht nur zu einer inhomogen erscheinenden
10 Beschichtung führt, sondern auch störende, hoch aus der Beschichtung herausragende Spitzen bildet und beim Umformen zu starkem Verschleiß Anlaß gibt. Erste Umformversuche unter Einsatz von ungemahlen zugesetzten Eisenphosphid-Pulverqualitäten zeigten einen erheblichen Abrieb und eine mangelnde Eignung zum Umformen in der Serienfertigung.

15 Die parallelen Patentanmeldungen DE 102 17 624 und DE 102 48 799 werden bezüglich ihrer Aussagen zu den verschiedenen Partikeln und deren Eigenschaften und Anteilen sowie zu den Überzügen und ihren Eigenschaften explizit einbezogen.

Es bestand daher die Aufgabe, Beschichtungen vorzuschlagen, die für die verschleißarme Umformung z.B. von Stahlblechen, wie sie beispielsweise in der
20 Automobilindustrie verarbeitet werden, in der Serienfertigung geeignet sind. Diese Beschichtungen sollen trotz der ein- oder sogar beidseitigen Beschichtung z.B. 1.) mit Zink oder einer Zink-haltigen Legierung, 2.) mit einer dünnen Vorbehandlungsschicht, die einen Korrosionsschutz sowie einen Haftgrund für den nachfolgenden Primer darstellt, und 3.) mit einer 0,5 bis 10 µm dicken
25 Schweißprimer-Beschichtung ausreichend elektrisch leitfähig sein, um gut schweißbar zu sein. Das Verfahren zum Herstellen der Schweißprimer-Beschichtung soll außerdem möglichst einfach, serientauglich und kostengünstig sein.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem lackartigen, Harz und anorganische Partikel enthaltenden Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren, elektrisch leitfähigen und elektrisch schweißbaren Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungsschicht auf mindestens einer Seite der Unterlage vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch mindestens 10 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches aufweist und wobei diese elektrisch leitfähigen Partikel eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, bei der 3 bis 22 Vol.-% der elektrisch leitfähigen Partikel gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments in einer Volumendarstellung größer sind als die mittlere Schichtdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs bestimmt an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem lackartigen, Harz und anorganische Partikel enthaltenden Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren, elektrisch leitfähigen und elektrisch schweißbaren Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungsschicht auf mindestens einer Seite der Unterlage vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch mindestens 10 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches aufweist und wobei die Hüllkurve der Partikelgrößenverteilung für diese elektrisch leitfähigen Partikel gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments bei logarithmischer Auftragung in Volumendarstellung mindestens zweigipfelig ist und in einzelne Gauß'sche Verteilungskurven aufgegliedert wird,

wobei ein erstes Minimum der einzelnen Gauß'schen Verteilungskurven zwischen dem Haupt-Peak und dem nächst größeren Peak dieser Verteilungskurven bestimmt in μm um den Faktor 0,9 bis 1,8 mal so groß ist wie die mittlere Trockenfilmdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs bestimmt an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, wobei jedoch nicht mehr als 22 Vol.-% der Partikelgrößenverteilung dieser elektrisch leitfähigen Partikel größer sind als die mittlere Trockenfilmdicke.

Der Gegenstand der Patentanmeldungen DE 102 17 624 und DE 102 47 691 wird bezüglich der Angaben zu Beispielen, Vergleichsbeispielen, Prüftechniken, Partikelbezogenen Angaben wie z.B. Art, Größe, Größenverteilungen und Eigenschaften sowie zu Eigenschaften und Zusammensetzungen der Gemische und Beschichtungen sowie zu Beschichtungen und Verfahrensschritten ausdrücklich in diese Anmeldung einbezogen.

Bei dem Gemisch kann es sich insbesondere um ein Mittel zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren, elektrisch leitfähigen Überzugs auf eine Unterlage handeln.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann vorzugsweise 20 bis 80 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches enthalten, besonders bevorzugt mindestens 25, mindestens 32 bzw. mindestens 38 Gew.-% bzw. höchstens 68, höchstens 58 bzw. höchstens 48 Gew.-%.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können die elektrisch leitfähigen Partikel eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, bei der insbesondere mindestens 5 Vol.-%, vorzugsweise mindestens 7 bzw. 9 Vol.-% bzw. vorzugsweise höchstens 19 bzw. 17 bzw. 15 bzw. 13 Vol.-% größer sind als die mittlere Schichtdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs. Die elektrisch leitfähigen Partikel können vorzugsweise eine elektrische Leitfähigkeit oder einen elektrischen Widerstand aufweisen, die bzw. der um mindestens eine, um mindestens zwei oder

um mindestens drei Zehnerpotenzen, ggf. gemessen als elektrischer Widerstand bzw. ausgehend von einem elektrischen Widerstand von polykristallinem technisch reinem Zink von etwa $6 \cdot 10^{-6} \Omega/\text{cm}^3$, besser ist als die von polykristallinem technisch reinem Zink. Die Mohs'sche Härte der elektrisch leitfähigen Partikel kann
5 zumindest bei einem Teil dieser Partikel mindestens 5, mindestens 5,5, mindestens 6 oder mindestens 6,5 betragen.

Das Minimum zwischen dem Haupt-Peak und dem nächst größeren Peak der einzelnen Gauß'schen Verteilungskurven unter der Hüllkurve (= gemessener Partikelverteilungskurve), der im Vergleich zum Haupt-Peak nicht verschwindend
10 klein sein darf, kann insbesondere um den Faktor 1 bis 1,7 mal so groß sein wie die mittlere Trockenfilmdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs, vorzugsweise um den Faktor 1,1 bis 1,6, besonders bevorzugt um den Faktor von mindestens 1,2 bzw. höchstens 1,5. Wenn der Haupt-Peak unter der Hüllkurve leicht zweigipfelig ist, deren einzelne Maxima nicht weiter als $2,5 \mu\text{m}$
15 auseinanderliegen und wenn die nachfolgenden Peaks alle deutlich kleiner sind, wird der zweigipfelige Haupt-Peak als ein einziger Haupt-Peak angesehen.

Insbesondere sind mindestens 5 Vol.-% der elektrisch leitfähigen Partikel größer als die mittlere Schichtdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs, vorzugsweise mindestens 7 bzw. mindestens 9 Vol.-% bzw. vorzugsweise
20 höchstens 19, höchstens 17, höchstens 15 bzw. höchstens 13 Vol.-%.

Die Unterlage kann insbesondere eine aus Stahl, aus Edelstahl, aus mindestens einer Aluminium- oder/und Magnesiumlegierung sein. Vorzugsweise sind es Bleche, Platten, Stangen bzw. kompliziert geformte Teile oder bereits gefügte Komponenten. Vorzugsweise handelt es sich um Band, Platten bzw. Bleche
25 insbesondere aus einer Aluminiumlegierung oder aus einem Stahl.

Vorzugsweise kann die Partikelgrößenverteilung der übrigen anorganischen Partikel, d.h. aller anorganischen Partikel ohne die elektrisch leitfähigen Partikel, gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments, einen höheren Volumenanteil der größten Partikel beim

Partikelvolumendurchgangswert d_{98} oder bei der Gauß'schen Verteilungskurve mit den größten Partikelvolumina aufweisen als Partikelvolumendurchgangswert d_{98} oder die entsprechende Gauß'sche Verteilungskurve der elektrisch leitfähigen Partikel.

- 5 Vorteilhafterweise enthält das erfindungsgemäße Gemisch keine elektrisch leitfähigen Partikel mit einem Partikelgrößendurchmesser größer als der fünffache Wert der mittleren Trockenfilmdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs, besonders bevorzugt nicht mehr als der 4,5fache, vierfache, 3,5fache oder dreifache Wert.
- 10 Der erfindungsgemäße Überzug kann in beliebigem Umfang auf die Unterlage aufgebracht werden, z.B. nur auf eine oder auf beide Seiten z.B. eines Bleches, gegebenenfalls einschließlich mindestens einer Kante oder aber nur in bestimmter Breite oder in bestimmtem Muster, so daß z.B. Randbereiche hiermit unbeschichtet bleiben können.
- 15 In ähnlicher Weise können auch die Zink-haltigen metallischen Vorbeschichtungen bzw. die Vorbehandlungs-Vorbeschichtungen aufgebracht sein, jeweils in etwa gleicher oder unterschiedlicher Weise.

Die elektrisch leitfähigen Partikel sind üblicherweise wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie dienen u.U. auch als Barrierepartikel, ohne selber besonders
20 korrosionsbeständig sein zu müssen. Dennoch ist es bevorzugt, daß die elektrisch leitfähigen Partikel chemisch etwas stabiler oder/und stärker korrosionsbeständig sind, insbesondere gegenüber Wasser und schwach basischen Medien.

Die elektrisch leitfähigen Partikel sind insbesondere ausgewählt aus solchen auf Basis von Legierungen, Borid, Carbid, Oxid, Phosphid, Phosphat, Silicat oder/und
25 Silicid. Sie sind vorzugsweise derartige Verbindungen bzw. Legierungen auf Basis von Aluminium, Chrom, Eisen, Kalzium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Kupfer, Lanthan, Lanthanid, Molybdän, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Yttrium, Zink, Zinn oder/und Zirkonium. Ihre elektrische Leitfähigkeit kann gegebenenfalls wesentlich auf mindestens einem besonderen Dotierungszusatz

oder/und Gehalt an mindestens einer weiteren, besser elektrisch leitfähigen Phase oder/und an mindestens einer besser elektrisch leitfähigen Beschichtung beruhen. Besonders bevorzugte Substanzen sind Eisenphosphat, Manganphosphat, Nickelphosphat, Zinkphosphat oder/und weitere Phosphate auf Basis von Aluminium, Eisen, Kupfer, Mangan, Nickel, Zink oder/und weiteren Übergangsmetallen, Phosphide auf Basis von Eisen, Mangan, Molybdän, Nickel, Titan, Zirkonium oder/und gegebenenfalls weiteren Übergangsmetallen, Boride auf Basis von Titan oder/und anderen Übergangsmetallen, Carbide erhöhter elektrischer Leitfähigkeit wie z.B. Siliciumcarbid mit besonders hoher elektrischer Leitfähigkeit bzw. Silicide wie z.B. auf Basis von Molybdän, Vanadiumcarbid, Titannitrid oder/und anderen Übergangsmetallen.

Besonders bevorzugt sind hierbei Oxide hoher elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Oxide mit einer Strukturchemie auf Basis von mindestens einem Spinell wie z.B. Fe_3O_4 oder $(\text{Cu,Fe,Mn,Ni,Ti,Zn})_3\text{O}_4$, auf Basis von mindestens einem Oxid mit einem unterstöchiometrischen Sauerstoffgehalt und von vergleichsweise hoher elektrischer Leitfähigkeit wie z.B. SnO_{2-x} oder TiO_{2-x} mit x z.B. im Bereich von 0,02 bis 0,25 bzw. auf Basis von mindestens einem Phosphid, das insbesondere durch Wasser und verdünnte Säuren nur wenig oder nicht angegriffen werden kann und eine höhere elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können die elektrisch leitfähigen Partikel Substanzen auf Basis von Verbindungen bzw. Gemischen von Verbindungen mit oder von Spinellen wie z.B. Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , FeMn_2O_4 oder/und weiteren Substanzen auf Basis von Boriden, Carbiden, Oxiden, Phosphaten, Phosphiden, Silicaten, Siliciden bzw. elektrisch leitfähig beschichteten Partikeln oder/und deren Mischung bzw. deren gemeinsamer Verbindung, und gegebenenfalls weitere metallische Partikel enthalten ausgewählt aus Aluminium-, Eisen-, Kobalt-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel-, Niob-, Silber-, Tantal-, Titan-, Vanadium-, Wolfram-, Zink- oder/und Zinnhaltigen Legierungen, insbesondere Oxide im wesentlichen auf Basis von Spinellen vorzugsweise von Aluminium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Magnesium, Mangan, Nickel, Vanadium, Titan oder/und Zink oder/und im wesentlichen auf Basis von elektrisch leitfähigen Oxiden mit unterstöchiometrischem Sauerstoffgehalt wie z.B.

TiO_{1,95}, oder/und insbesondere Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob, Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn, insbesondere auf Basis von Phosphiden, vorzugsweise auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zinn-haltigen Phosphiden. Als elektrisch leitfähig beschichtete Partikel sind insbesondere solche
5 geeignet, die eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens von metallischem Zink aufweisen, insbesondere mit Graphit, Ruß, einer sonstigen Kohlenstoffart, elektrisch leitfähigem Metall, Eisenoxid, Antimon- oder/und Zinnverbindung(en) beschichtete Partikel.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch können vorzugsweise mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 45 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, vor allem mindestens 90 Gew.-% der elektrisch leitfähigen Partikel Oxide oder/und Phosphide im wesentlichen auf Basis von Aluminium, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybdän, Nickel, Niob,
15 Tantal, Titan, Vanadium, Wolfram, Zink oder/und Zinn sein, einschließlich unterstöchiometrisch Sauerstoff enthaltenden Oxiden mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit, insbesondere Oxide oder/und Phosphide auf Basis von Eisen-, Mangan-, Nickel- oder/und Zink-haltigen Verbindungen bzw. deren Gemische.

Vorzugsweise beträgt der Anteil der elektrisch leitfähigen Partikel auf Basis von Borid, Carbid, Phosphat, Silicat und Silicid nicht mehr als 60 Gew.-% aller elektrisch leitfähigen Partikel, besonders bevorzugt nicht mehr als 45 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 30 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 15 Gew.-%. Jedoch kann es bevorzugt sein, den Anteil an Eisenoxidpigment, insbesondere wie es in der Lackindustrie bekannt ist, auf Gehalte von bis zu 20
25 Gew.-%, besonders bevorzugt auf bis zu 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt auf bis zu 5 Gew.-%, insbesondere gar keine solchen Pigmentgehalt, einzustellen.

Bei allen Partikelgrößenbestimmungen ab 0,3 µm mittlerer Partikelgröße ist von Verteilungen gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments auszugehen. Die Suspension mit den zu messenden
30 Partikeln wurde hierbei entsprechend den Angaben in den Beispielen und

Vergleichsbeispielen vorbereitet. Bei Bestimmungen unter $0,3\text{ }\mu\text{m}$ mittlerer Größe sind bevorzugt Messungen bzw. Auswertungen an Fotos heranzuziehen, die mit einem Rasterelektronenmikroskop an auf einem Träger gut verteilten Teilchen gewonnen werden. Hierbei sollen die Partikel bei stärker als Agglomerate erkennbaren Anlagerungen getrennt als viele Einzelteilchen und nicht als einzelne Agglomerate gezählt und mindestens 400 Partikel berücksichtigt werden, um näherungsweise Verteilungen ermitteln zu können.

Vorzugsweise beträgt der Durchgangswert d_{80} der elektrisch leitfähigen Partikel in Volumendarstellung nicht mehr als $8\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt nicht mehr als $7\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als $6\text{ }\mu\text{m}$, vor allem nicht mehr als $5\text{ }\mu\text{m}$. Vorteilhafterweise liegt der Durchgangswert d_{90} der elektrisch leitfähigen Partikel im Bereich von $0,5$ bis $6,5\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt im Bereich von mindestens $1,5\text{ }\mu\text{m}$ bzw. bis zu $5,5\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von mindestens $2,0\text{ }\mu\text{m}$ bzw. bis zu $4,5\text{ }\mu\text{m}$, vor allem im Bereich von mindestens $2,5\text{ }\mu\text{m}$ bzw. bis zu $4,0\text{ }\mu\text{m}$.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen Partikeln insbesondere eine mittlere Partikelgröße d_{50} in Volumendarstellung von nicht mehr als $3,6\text{ }\mu\text{m}$ oder nicht mehr als $3,2\text{ }\mu\text{m}$ oder/und im Bereich von $0,1$ bis $3\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen, ganz besonders im Bereich von $0,2$ bis $2,8\text{ }\mu\text{m}$. Vorzugsweise liegt sie in einem Bereich bis $1,8\text{ }\mu\text{m}$, besonders bevorzugt in einem Bereich bis $2,6\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis $2,4\text{ }\mu\text{m}$ bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

Vorteilhafterweise beträgt die Größe der elektrisch leitfähigen Partikel bezogen auf den Durchgangswert d_{10} in Volumendarstellung nicht mehr als $1,5\text{ }\mu\text{m}$, insbesondere nicht mehr als $1,2\text{ }\mu\text{m}$, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als $0,8\text{ }\mu\text{m}$.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen Partikeln vorzugsweise eine steile Partikelgrößenverteilung aufweisen, bei der der Durchgangswert d_{99} zum Durchgangswert d_{10} in

Volumendarstellung höchstens den Faktor 12 aufweist. Dieser Faktor beträgt insbesondere höchstens den Faktor 11, besonders bevorzugt von höchstens 10, ganz besonders bevorzugt von höchstens 9, vor allem von höchstens 8.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die elektrisch leitfähigen Partikel vorzugsweise allein für sich vermahlen. Das Vermahlen kann hierbei für jede Partikelart der elektrisch leitfähigen Partikel getrennt oder in Teilgemischen oder in einer Gesamtmischung aus allen Arten von elektrisch leitfähigen Partikeln erfolgen. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beim Mahlen der elektrisch leitfähigen Partikel vorwiegend das Überkorn zerkleinert werden, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung entsteht. Eine steile Partikelgrößenverteilung dieser Pulver, die einen hohen Anteil der Pigmentierung ausmachen, trägt wesentlich zu einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung bei. Besonders vorteilhaft ist es, wenn durch das Mahlen der elektrisch leitfähigen Partikel eine engere Partikelgrößenverteilung eingestellt wird, insbesondere dann, wenn die feinsten Teilchen kaum zerkleinert werden oder wenn das Pulver hierbei nicht zu Staub vermahlen wird. Besonders bevorzugt ist es, nur bei den Partikelarten der elektrisch leitfähigen Partikel die Partikelgrößenverteilung auf eine engere Verteilung durch Mahlen einzustellen, bei denen die mittlere Partikelgröße d_{50} größer als 1 μm , ganz besonders bevorzugt größer als 2 μm ist. Falls ein Gemisch aus verschiedenen elektrisch leitfähigen Partikeln vorliegen sollte, kann es von Interesse sein, entweder nur das Gemisch oder/und die einzelnen Partikelqualitäten getrennt zu mahlen. Die Mahlung dieser Partikel oder dieses Partikelgemisches ist vorzugsweise besonders stark, insbesondere unter Einsatz von speziellen Mahlaggagaten. Hierbei kann es von Interesse sein, ein Mahlaggagat auszuwählen, das in der Lackindustrie normalerweise nicht eingesetzt wird, weil in der Lackindustrie meistens nur relativ schwach, nämlich üblicherweise nur ein Gemisch aus weichen oder/und harten Stoffen bzw. ein Gemisch aus polymeren oder/und anorganischen Stoffen, die nicht unbedingt in Partikelform vorliegen, gemahlen wird und die Mahlbedingungen für harte Partikel schon von daher relativ schwach sind.

Falls mehr als jeweils eine Pulverqualität pro Pigmentkategorie insbesondere bei den elektrisch leitfähigen Partikeln oder bei anderen Pigmentkategorien vorliegen sollte, weist die einzelne Pulverqualität vorzugsweise eine mittlere Partikelgröße auf, die etwa in der Größenordnung der mittleren Partikelgröße d_{50} in Volumendarstellung des bzw. aller Arten der elektrisch leitfähigen Partikel liegt ($d_{50} \pm 1 \mu\text{m}$) oder geringfügig kleiner ist (bis $d_{50} - 1 \mu\text{m}$). Vorzugsweise weist das ggf. vorhandene mindestens eine Korrosionsschutzpigment eine mittlere Partikelgröße auf, die ebenfalls etwa in der Größe der mittleren Partikelgröße d_{50} der elektrisch leitfähigen Partikel ($d_{50} \pm 1 \mu\text{m}$) oder geringfügig darunter liegt (bis $d_{50} - 1 \mu\text{m}$). Auch diese Eigenschaften können wesentlich zur Einstellung einer gleichmäßigen Partikelverteilung innerhalb der fertigen Beschichtung beitragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann vorzugsweise der Anteil an elektrisch leitfähigen Partikeln im Gemisch 12 bis 80 Gew.-% oder/und der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln im Gemisch 0,1 bis 30 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack (alle Feststoffe = 100 Gew.-%) betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an elektrisch leitfähigen Partikeln hierbei mindestens 15 Gew.-% bzw. höchstens 70 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 18 Gew.-% bzw. höchstens 65 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 24 Gew.-% bzw. höchstens 60 Gew.-%. Bei einem hohen Anteil an elektrisch leitfähigen Partikeln im Gemisch wird ein härterer, festerer, elektrisch leitfähigerer und meistens auch chemisch stabilerer Überzug erreicht, während mit einem niedrigen Anteil an elektrisch leitfähigen Partikeln im Gemisch eher ein weicherer, weniger fester, u.U. schwächer elektrisch leitfähiger Überzug erzielt wird.

Vorzugsweise beträgt der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln, soweit überhaupt vorhanden, hierbei mindestens 0,2 Gew.-% bzw. höchstens 30 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack, besonders bevorzugt mindestens 0,3 Gew.-% bzw. höchstens 24 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 0,5 Gew.-% bzw. höchstens 18 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt der Gehalt an Sulfiden, Seleniden und Telluriden im Gemisch

nicht mehr als 5 Gew.-% bzw. besonders bevorzugt nicht mehr als 3,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Falls diese Substanzen weniger korrosionsbeständig sein sollten, sollte ihr Gehalt nicht zu hoch sein. Bei einem hohen Anteil an
5 gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln im Gemisch wird ein sehr gut gleitfähiger, flexibler, weicherer Überzug gebildet, während mit einem besonders niedrigen Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln im Gemisch ein härterer, festerer und meistens besser elektrisch leitfähiger Überzug eingestellt wird.

- 10 Die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel sind vorzugsweise solche mit sehr guten Gleiteigenschaften. Sie sind wasserunlöslich oder schwer wasserlöslich. Sie weisen vorzugsweise Partikel mit im wesentlichen flächiger (Plättchen) oder länglicher Ausdehnung (Nadeln, Lineale) oder/und im wesentlichen entsprechende Aggregate auf. Insbesondere sind es solche auf Basis von Graphit oder/und
15 Chalkogenid wie Sulfid, Selenid bzw. Tellurid, besonders von Graphit, Antimon-haltigem, Mangan-haltigem, Molybdän-haltigem, Wismut-haltigem, Wolfram-haltigem oder/und Zinn-haltigem Chalkogenid, vor allem von Mangansulfid, Molybdändisulfid, Wolframdissulfid oder/und Zinnsulfid bevorzugt. Sie können auch z.B. mit Kohlenstoff bzw. Graphit beschichtet sein. Bei dem erfindungsgemäßen
20 Gemisch können sie vorwiegend oder gänzlich aus Graphit, Sulfid, Selenid oder/und Tellurid bestehen, insbesondere aus Graphit, Antimon-haltigem Sulfid, Zinn-haltigem Sulfid, Molybdänsulfid oder/und Wolframsulfid.

- Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch
25 einen Partikelgrößendurchgangswert d_{99} in einem Bereich von 2 bis 36 μm aufweisen, insbesondere in einem Bereich von mindestens 6 μm bzw. bis 32 μm , vorzugsweise in einem Bereich bis 28 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 24 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 10 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 14 μm . Vorzugsweise ist der
30 Durchgangswert d_{99} der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel deutlich größer als der Durchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen Partikel, insbesondere

um den Faktor 1,2 bis 10 größer, vorzugsweise um den Faktor 1,5 bis 8, besonders bevorzugt um den Faktor 2 bis 7. Vielfach schauen die elektrisch leitfähigen Partikel, wenn Sie bis zum Auftragen der Beschichtung nicht stärker mechanisch beansprucht werden, zu einem gewissen Anteil aus der Beschichtung heraus und
5 können bei der mechanischen Beanspruchung der Beschichtung wie z.B. beim Reiben oder Umformen schnell zerkleinert werden, wobei diese Partikel als Schmiermittel allein für sich oder in Kombination mit gegebenenfalls vorhandenen Anteilen an Öl wie z.B. Tiefziehöle helfen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von
10 gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,1 bis 20 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 18 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 15 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 12 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 1 μm , besonders bevorzugt in
15 einem Bereich von mindestens 3 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 5 μm . Als Teilchenform der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel sind Plättchen bevorzugt. Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die mittlere Partikelgröße d_{50} der gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel bei der Zugabe zu dem Gemisch um den Faktor 1,5 bis 7 größer sein als
20 die mittlere Partikelgröße d_{50} der elektrisch leitfähigen Partikel, vorzugsweise um den Faktor 2 bis 6 größer, besonders bevorzugt um den Faktor 3 bis 5 größer.

Besonders bevorzugt ist auch ein Gehalt an Partikeln von mindestens einer Zinkreichen Legierung, insbesondere einer mit einer deutlich höheren Korrosionsbeständigkeit als technisch reines Zink wie z.B. mit einem Gehalt an Al,
25 Mg oder/und anderen Legierungsbestandteilen.

Darüber hinaus kann das Gemisch ggf. auch andere Partikel enthalten, die weder zu den elektrisch leitfähigen Partikeln, noch zu den gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln, noch zu den Korrosionsschutzpigmenten gehören. Das können beispielsweise metallische Partikel, Legierungspartikel oder Oxidpartikel mit
30 geringer elektrischer Leitfähigkeit, halbleitenden bzw. elektrisch isolierenden

Eigenschaften sein. Vorzugsweise sind 0,5 bis 15 Gew.-% mindestens eines Korrosionsschutzpigments bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches enthalten.

Vorteilhafterweise sind keine oder keine großen Mengen (≤ 12 Gew.-%) an Partikeln aus Metallen oder/und Legierungen oder/und gegebenenfalls auch an Ruß vorhanden. Vorzugsweise ist der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln in dem Gemisch gleich groß oder größer als der Anteil an Metallen bzw. Legierungen oder/und Ruß. Daneben können auch andere Arten von Partikeln, z.B. farblose Pigmente bzw. Farbpigmente, bzw. elektrisch leitfähige Polymere enthalten sein.

Im Vergleich hierzu können Korrosionsschutzpigmente, soweit überhaupt vorhanden, eine begrenzte Wasserlöslichkeit oder/und wasserlösliche Anteile aufweisen. Außerdem ist es bevorzugt, daß insbesondere bei Anwesenheit von Phosphid auch mindestens ein anorganischer oder/und organischer Korrosionsinhibitor eingesetzt wird, wobei aber auch mindestens ein Korrosionsschutzpigment hierfür ausreichend sein kann. Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsschutzpigment auf Basis von Phosphaten wie z.B. Aluminium-, Erdalkali- oder Zinkphosphat, oder/und auf Basis von Erdalkalicarbonat, Erdalkalisilicat oder/und Erdalkaliphosphosilicat. Besonders bevorzugt ist ein Korrosionsinhibitor auf Basis von Amiden, Aminen, Butansäurederivaten oder/und Iminen. Die Korrosionsschutzpigmente und die Korrosionsinhibitoren sind grundsätzlich bekannt.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch einen Partikelgrößendurchgangswert d_{99} im Bereich von 0,03 bis 10 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 8 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 6 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 5 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,1 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,5 μm . Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn der Partikelgrößendurchgangswert

d_{99} der Korrosionsschutzpartikel nicht größer oder nicht wesentlich größer ist als der Partikelgrößendurchgangswert d_{99} der elektrisch leitfähigen Partikel.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann die Mischung aus allen Arten von Korrosionsschutzpartikeln bei der Zugabe zu dem Gemisch eine mittlere Partikelgröße d_{50} im Bereich von 0,01 bis 5 μm aufweisen, vorzugsweise in einem Bereich bis 4 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich bis 3 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich bis 2 μm bzw. vorzugsweise in einem Bereich von mindestens 0,05 μm , besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,1 μm , ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von mindestens 0,3 μm . Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn die mittlere Korngröße aller Arten von Korrosionsschutzpartikeln genau so groß oder nicht wesentlich kleiner ist als die mittlere Korngröße der elektrisch leitfähigen Partikel. Es ist bevorzugt, die Korrosionsschutzpartikel fein und homogen in dem Gemisch und dem daraus entstehenden Überzug zu verteilen. Die Korrosionsschutzpartikel können eine Barrierewirkung für z.B. Wasserstoffionen aufbauen und verbrauchen sich bei der Korrosion nicht anders als sich opfernde Korrosionsmittel wie z.B. metallisches Mangan oder Zink. Als Teilchenform der Korrosionsschutzpigmentpartikel sind Plättchen bevorzugt.

Hierbei ist es vorteilhaft, wenn bei dem Gemisch die Summe der Gewichtsanteile der wasserunlöslichen bzw. schwer wasserlöslichen Pigmentierung zur Summe der gesamten Pigmentierung 30 bis 99 Gew.-% beträgt. Vorzugsweise beträgt sie 50 bis 98 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 70 Gew.-% bzw. bis zu 97 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt mindestens 90 Gew.-% bzw. bis zu 96 Gew.-%.

Ganz besonders bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen Partikeln 38 bis 68 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln 0,1 bis 8 Gew.-% und der Anteil an Korrosionsschutzpigment 1 bis 15 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack. Insbesondere bevorzugt ist ein Gemisch, bei dem der Anteil an elektrisch leitfähigen Partikeln 44 bis 62 Gew.-%, der Anteil an gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikeln 0,5 bis 5 Gew.-% oder/und der

Anteil an Korrosionsschutzpigment 2 bis 8 Gew.-% beträgt, jeweils bezogen auf das Gewicht des Feststoffs im Naßlack.

Das erfindungsgemäße Gemisch kann vorzugsweise zusätzlich zu den anorganischen Partikeln mindestens ein Harz sowie ggf. mindestens einen Härter, mindestens einen Photoinitiator, mindestens ein Additiv, Wasser oder/und organisches Lösemittel enthalten. Vorzugsweise wird der mindestens eine Härter zur thermischen Vernetzung, z.B. auf Basis von Isocyanat(en), im Überschuß zur Menge der hiermit zu vernetzenden Bindemittel des Gemisches zugesetzt. Dadurch ist es möglich, chemische Reaktionen zwischen dem Härter und organischen Verbindungen der darunter liegenden Beschichtung einzugehen.

Die Feststoffanteile des flüssigen Gemisches bleiben vom Naßlack über den trockenen Film bis zum fertigen, daraus hergestellten vernetzten Überzugs praktisch identisch. Daher können die Feststoffanteile, des Gemisches als gleich groß angesehen werden wie im fertigen Überzug. Falls Carbonat oder ähnliche Substanzen mit gegebenenfalls flüchtigen Anteilen verwendet werden sollten, ist dies entsprechend zu berücksichtigen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gemisch kann es vorteilhaft sein, daß ein Gehalt an organischem Gleitmittel wie z.B. Polyethylenwachs zugesetzt wird. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Gemisch nicht mehr als 0,5 Gew.-% an Wachs oder/und an Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften enthalten, insbesondere nicht mehr als 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Naßlacks, besonders bevorzugt kein Wachs und keine Substanzen mit wachsartigen Eigenschaften. Diese Substanzen führen oft bereits bei Gehalten zwischen 0,1 und 0,5 Gew.-% zu einer Beeinträchtigung der Adhäsion bzw. Kohäsion mit nachträglich aufgetragenen Beschichtungen wie z.B. weiteren Lackschichten bzw. Klebstoffen wie z.B. Epoxidharzklebstoffen bzw. Klebstoffen von Klebefolien. Insbesondere dann, wenn nicht geklebt werden sollte, kann der Anteil an organischem Gleitmittel auch erhöht sein.

Die Aufgabe wird außerdem gelöst mit einem Verfahren zum Herstellen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren, elektrisch leitfähigen und elektrisch schweißbaren, anorganische Partikel enthaltenden Überzugs auf einer Unterlage, das dadurch gekennzeichnet sein ist, daß ein

5 erfindungsgemäßes Gemisch auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete Unterlage aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird.

Vorzugsweise sind alle Komponenten des Gemisches nach dem Trocknen im teilweise oder/und vollständig ausgehärteten Zustand gegenüber Wasser und schwache alkalische Medien beständig.

- 10 Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere durch Aufrakeln, Aufwalzen, Sprühen oder/und Spritzen erfolgen. Ein derartiger Auftrag erfolgt vorzugsweise auf einem Band, das vorbeschichtet sein kann. Bei einem Auftrag auf Teile bzw. Bleche ist das Spritzen besonders bevorzugt. Der Auftrag soll möglichst gleichmäßig aufgetragen werden und von möglichst gleicher Dicke
- 15 erfolgen.

Das Gemisch kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 bis 320 °C getrocknet werden, wobei auch eine Lufttrocknung bei Raumtemperaturen oder nur wenig erhöhten Temperaturen genutzt werden kann. Soweit die Vernetzung bei relativ niedrigen Temperaturen ein Bindemittelgemisch für einen ausreichend

20 chemisch stabilen Überzug gewährleistet, ist ein Einbrennen bei meistens hoher Temperatur nicht unbedingt erforderlich. Das Einbrennen eines thermisch vernetzenden Polymersystems kann vorzugsweise im Temperaturbereich von 100 bis 320 °C durchgeführt werden. Bei empfindlichen metallischen Werkstoffen wie z.B. bake-hardening-empfindlichen Stählen kann es bevorzugt sein, nur oder

25 vorwiegend radikalisch zu härten oder vorzugsweise nur bei Temperaturen bis 160 °C, insbesondere nur bis 150 °C, thermisch zu härten. Es kann auch eine thermische Vernetzung mit einer radikalisch initiierten Vernetzung kombiniert werden, was insbesondere hilft, besonders hohe Vernetzungsgrade zu erzeugen. Insbesondere eine thermische Nachvernetzung nach der radikalisch initiierten

30 Vernetzung ist hierbei vorteilhaft, um eine besonders weitgehende Vernetzung und

besonders beständige Überzüge zu erzielen. Darüber hinaus ist es bevorzugt, wenn der Vernetzungsgrad der polymeren Matrix mindestens 70 % beträgt, vorzugsweise mindestens 80 %, besonders bevorzugt mindestens 90 %. Der Vernetzungsgrad kann bei thermisch härtenden Polymersystemen zum Teil auch
5 über die Einbrenntemperatur und -dauer oder/und über den Gehalt an Katalysatoren eingestellt werden. Die Wärme kann ggf. auch z.B. durch NIR-Strahlung (near infrared) eingebracht werden. Dem Fachmann sind die Vernetzungsarten, ihre Kombination und die ihr zugrundeliegenden Polymersysteme ausreichend bekannt.

- 10 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die gleitfähigen, sehr weichen oder weichen Partikel wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden. Denn es ist vorteilhaft, wenn die Partikel des Graphits oder/und die Aggregate aus vielen zusammenhängenden bzw. zusammengebackenen
15 Einzelteilchen in ihrer Größe, die vorzugsweise deutlich größer ist als die der elektrisch leitfähigen Partikel, halbwegs, weitgehend oder gänzlich erhalten bleiben und möglichst nur zum Untermischen geringfügig an Größe verlieren. Vorteilhaft ist, wenn auch diese Partikel möglichst homogen insbesondere im organischen Bindemittelsystem verteilt werden. Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches
20 kann auf Bändern, Blechen, Teilen und Verbundkomponenten aus mindestens zwei Teilen, die z.B. durch Clinchen, Kleben oder/und Schweißen verbunden sind, erfolgen. Der Auftrag des erfindungsgemäßen Gemisches kann insbesondere auf den schnell laufenden Bandanlagen wie z.B. Verzinkungsanlagen oder/und Coil-Coating-Anlagen, auf Tafelblechanlagen bzw. in der Teilefertigung, in der Montage
25 bzw. im Reparaturbereich erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann ein Überzug mit einer Dicke von weniger als 10 µm, insbesondere von weniger als 8 µm, vorzugsweise von weniger als 6 µm und besonders bevorzugt von weniger als 4 µm hergestellt werden.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Gemisch frei oder im
30 wesentlichen frei sein von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von

PTFE, Silicon oder/und Öl, frei sein von anorganischen oder/und organischen Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie z.B. Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel. Vor allem ist es bevorzugt, daß dem erfindungsgemäßen Gemisch keine Chromverbindung zugegeben wird.

- 5 Vorzugsweise werden alle oder die meisten dieser Substanzen nicht absichtlich zugegeben. Säuren könnten u.U. die Wasseraufnahme des Überzugs erhöhen. Organische Korrosionsinhibitoren sollten nicht überdosiert zugesetzt werden.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Unterlage aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer Legierung bestehen und gegebenenfalls
10 vorbeschichtet sein. Insbesondere kann sie im wesentlichen aus einem Band oder Blech aus Aluminium, aus einer Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl wie z.B. Automobilstählen bestehen.

- Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht werden. Die
15 mindestens eine Vorbehandlungsbeschichtung kann hierbei insbesondere eine sein auf Basis von oder mit einem Gehalt an jeweils mindestens einer Phosphor-, Silicium-, Titan- oder/und Zirkoniumverbindung, auf Basis einer Komplexfluoridverbindung wie z.B. auf Basis TiF_6 , auf Basis einer Phosphatierung, auf Basis einer alkalischen Passivierung wie mit einem Gehalt an mindestens
20 einem Metalloxid wie z.B. eine Passivierung auf Basis von Aluminium- Eisen-, Kobalt-, Mangan-, Nickel- oder/und Zinkoxid oder/und auf Basis einer Polymer, feinste Partikel und gegebenenfalls mindestens eine Verbindung von mindestens einem IIIB/IVB-Element wie z.B. La, Y, Lanthanide wie Ce usw., Ti, Zr, Hf oder/und Phosphat enthaltenden Vorbehandlungsbeschichtung.

- 25 Ferner wird die Aufgabe gelöst mit einem Polymere und anorganische Partikel enthaltenden, elektrisch leitfähigen Überzug hergestellt mit einem erfindungsgemäßen Gemisch oder/und hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Der erfindungsgemäße Überzug kann als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz insbesondere von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Schutz anstelle einer Hohlraumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau, verwendet werden.

Als Figur 1 wird ein Meßprotokoll gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments von der Auswertung einer Partikelgrößenverteilung von elektrisch leitfähigen Partikeln beigefügt, bei dem die Hüllkurve in Gauß'sche Verteilungskurven untergliedert wurde. Der Haupt-Peak, der in diesem Fall eigentlich zweigipfelig ist, ist aber entsprechend der hierzu gewählten Auswertemethodik als eingipfelig zu bewerten, da die Maxima der zugrundeliegenden Gauß'schen Verteilungskurven zu nahe beieinander liegen.

Es war überraschend, daß es wesentlich ist, daß nur ein sehr begrenzter, aber notwendiger kleiner Anteil an Überkorn an elektrisch leitfähigen Partikeln, die aus dem gehärteten polymeren Überzug wie Antennen herausstehen können, geeignet ist, um bei einem Schweißprimer das sehr kleine Arbeitsfenster aus Verschleißarmut, Schweißeignung und Korrosionsbeständigkeit einzustellen, da diese Eigenschaften teilweise gegenläufig sind.

Dieser Anteil an Überkorn kann in dieser Feinheitsklasse teilweise erst mit neuester und bester Meßtechnik ermittelt werden, um gleichzeitig die feinsten und die größten Partikel möglichst präzise zu bestimmen. Dadurch daß üblicherweise nur Partikelzahlverteilungen ermittelt werden - und noch schlechter, wenn hierbei die Partikelgrößen nur linear wiedergeben - werden die Überkornanteile kaum oder gar nicht dargestellt. Erst bei den jetzt gewählten Partikelvolumenverteilungen, insbesondere in logarithmischer Darstellung, werden die Überkornanteile aufgrund der kubischen Beziehung sensibel analysierbar und deutlich erkennbar.

Es war außerdem überraschend, daß es sich besonders bewährt, wenn die weicheren anorganischen Partikel aufgrund noch größeren Überkorns als bei den elektrisch leitfähigen Partikeln jene überdecken und bei mechanischem Angriff vor

Abrieb schützen können. Dadurch und aufgrund der Begrenzung des größten Kornes und der Anteile an Überkorn können die erfindungsgemäßen Schweißprimer-Überzüge der 2. Generation sehr viel verschleißärmer gestaltet werden.

- 5 Es war darüber hinaus überraschend, daß die übergroßen weichen Partikel, die elektrisch halbleitend oder/und eher elektrisch isolierend sind, die Schweißseignung nicht beeinträchtigen, obwohl sie offenbar die elektrisch leitfähigen Partikel an ihrer Oberfläche partiell überdecken.

- 10 Es war weiterhin überraschend, daß der Verschleiß und der Abrieb um bis zu etwa 95 % für den Einsatz in großen Pressen mit Beölung bzw. analog beim Näpfchenpressen reduziert werden konnte, was nur untergeordnet auf die Beölung zurückzuführen ist.

- 15 Bei den heute in der Praxis eingesetzten Schweißprimer-Beschichtungen der 1. Generation, die nur eine Trockenfilmdicke von etwa 3 µm eines Zink-Partikel reichen Gemisches aufweisen, sind die Preßwerkzeuge aufgrund des Abriebs bereits nach etwa 300 Pressungen zu säubern. Bei diesem relativ starken Abrieb wird das Öl zur Beölung relativ stark insbesondere mit Zink verschmutzt. Bei den erfindungsgemäßen Überzügen der 2. Generation ist der Abrieb im Werkzeug einer großen Presse um das Drei- bis Vierfache geringer, denn die Preßwerkzeuge sind
20 erst nach etwa 900 bis 1200 Pressungen zu säubern.

- Bei den erfindungsgemäßen Überzügen mit einer Trockenfilmdicke im Bereich von 5 bis 6 µm konnte die Schweißseignung im Vergleich zu den Schweißprimer-Überzügen der 1. Generation mit ca. 3 µm Trockenfilmdicke in gleicher Qualität gehalten werden, obwohl deutlich dickere, relativ viel elektrisch isolierende Organik
25 enthaltende Beschichtungen eingesetzt werden. Das große Volumen an Organik steht der elektrischen Leitfähigkeit des Überzugs entgegen. Mit dem erfindungsgemäßen Gemisch gelang es, ausreichend viele Pfade der elektrischen Leitfähigkeit durch die Beschichtung bereitzustellen.

Beim Widerstandspunktschweißen werden unter Standardbedingungen jeweils zwei 0,8 mm dicke Stahlbleche, die jeweils beidseitig mit je einer Schicht von elektrolytischem Zink und einer Vorbehandlung vorbeschichtet und mit einem erfindungsgemäßen Überzug versehen sind, durchkontaktiert, so daß insgesamt 2
5 Bleche mit insgesamt 12 Einzelschichten elektrisch durchkontaktiert werden. Bei den erfindungsgemäßen Überzügen der 2. Generation konnten unter diesen Bedingungen mindestens 1000 Schweißpunkte, insbesondere mindestens 1100 Schweißpunkte bzw. mindestens 12 Schweißpunkte unter schwierigsten Schweißbedingungen wie im Automobilbereich heute üblich ohne Austausch bzw.
10 Nacharbeit der Schweißelektroden und ohne störende Schmauchspuren gesetzt werden.

Wenn jedoch Bleche mit stark schmauchenden Überzügen beim Schweißen eingesetzt werden, können u.U. nur 100 bis 200 Schweißpunkte erreicht werden, wobei die starken Schmauchspuren (Fähnchenbildung) außerdem mühevoll
15 entfernt werden müssen, da sie sonst nach dem Überlackieren noch sichtbar sind, und wobei die Neigung zu Spritzern stark zunimmt, die überall auf der Oberfläche zu Ablagerungen führen und möglichst auch entfernt werden sollten. Diese Verunreinigungen können jedoch nicht durch eine alkalische Reinigung entfernt werden. Im Vergleich zu diesen erfindungsgemäßen Überzügen würden
20 Schweißprimer-Überzüge der 1. Generation, wenn sie eine Trockenfilmdicke im Bereich von 5 bis 6 μm aufweisen würden, um den Faktor 2 bis 3 weniger Schweißpunkte als die erfindungsgemäßen Überzüge der 2. Generation bei dieser Trockenfilmdicke erreichen.

Darüber hinaus haben die erfindungsgemäßen Schweißprimer-Überzüge der 2.
25 Generation bei 5 bis 6 μm Trockenfilmdicke eine etwa doppelt so hohe Korrosionsbeständigkeit und eine etwa gleich hohe Haftfestigkeit und Klebefestigkeit im Vergleich zu den Schweißprimer-Überzügen der 1. Generation mit ca. 3 μm Trockenfilmdicke, wobei zu berücksichtigen ist, daß dickere Überzüge typischerweise eine geringere Haftfestigkeit und Klebefestigkeit aufweisen als
30 dünnere Überzüge. Die sehr hohe Korrosionsbeständigkeit der Schweißprimer-Überzüge der 2. Generation ist jedoch nur teilweise durch die höhere Schichtdicke

bedingt. Denn die Materialqualität der erfindungsgemäßen Schweißprimer-Überzüge der 2. Generation wurde auch bezüglich dieser Eigenschaften wesentlich gesteigert.

5 Es gelang hierbei erstmalig, daß ein Stahlblech zur Verwendung in der Automobilindustrie beschichtet mit einer sehr dünnen Vorbehandlungsschicht und einer hierauf aufgetragenen dünnen Schweißprimerschicht einerseits unter härtesten Bedingungen unter Serienbedingungen in ausreichend großer Stückzahl fehlerfrei umgeformt, wartungsarm und fehlerfrei abgepreßt bzw. unter härtesten Bedingungen unter Serienfertigung fehlerfrei und wartungsarm geschweißt werden
10 konnte.

Beispiele und Vergleichsbeispiele:

Die folgenden erfindungsgemäßen Beispiele (B) und Vergleichsbeispiele (VB), die in den Tabellen wiedergegeben sind, erläutern bevorzugte Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Gemisches, Verfahrens und Überzuges bzw. vergleichende
15 Proben.

Die Versuche für die erfindungsgemäßen Beispiele und für die Vergleichsbeispiele wurden weitgehend mit den in der Lackindustrie üblichen Rohstoffen, Aggregaten und Verfahrensschritten durchgeführt, wenn von einzelnen Mahlverfahren abgesehen wird.

20 Bei der Herstellung der Gemische wurden alle Bindemittel vorgelegt, mit organischem Lösemittel oder/und Wasser verdünnt, anschließend die Additive und die Korrosionsschutzpigmente zugesetzt und das vorliegende Gemisch vermahlen. Danach wurden die elektrisch leitfähigen Partikel gesondert gemahlen von den übrigen anorganischen Partikeln und jeweils dem Gemisch gesondert zugegeben
25 und gründlich mit einem Dissolver dispergiert. Die Partikelgrößenverteilung der übrigen anorganischen Partikel wurde dem größten Korn der elektrisch leitenden Partikel angepaßt. Mit Wasser und organischem Lösemittel wurde schließlich die Viskosität auf eine geeignete Durchlaufzeit eingestellt. Der Auftrag dieses Gemisch erfolgte mittels Laborcoater auf elektrolytisch verzinkte und danach vorbehandelte

Stahlbleche von 0,8 mm Dicke. Die derart beschichteten Bleche wurden bei 80 °C getrocknet und bei Temperaturen von etwa 220 °C eingebrannt.

Die Tabellen zeigen die Vielfalt unterschiedlich gemahlener bzw. ggf. spezifisch gemischter Mahlchargen der elektrisch leitfähigen bzw. der übrigen anorganischen Partikel bei dem gleichen Bindersystem und bei den gleichen Pigmentarten und -anteilen auf. Sie gibt ferner die Eigenschaften der mit den verschiedenen Gemischen hergestellten Überzüge wieder.

Die Partikelgrößenverteilungen wurden mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments gemessen, wobei unter Zugabe einer Stichprobe der zu messenden Partikel zu deionisiertem Wasser eine Suspension eingestellt wurde, wobei diese Suspension zusätzlich unter Ultraschalleinwirkung mit der im Gerät eingebauten Ultraschallquelle zuerst von ca. 80 % Intensität über ca. 5 s und danach von ca. 30 % Intensität über ca. 25 s dispergiert wurde. Zur Einstellung der Suspension und zur Messung wurde eine Pumpeneinstellung von ca. 50 % und eine Rührereinstellung von ca. 40 % gewählt, und die Messung erfolgte in der Einstellung "obscuration" (ca. 19 %) und bei verstärkter Sensibilität. Es wurde mit dem Berechnungsmodell Fraunhofer ausgewertet.

Das Gemisch enthielt bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt:

48,10 Gew.-% Eisenphosphid,

20,40 Gew.-% Zink,

8,10 Gew.-% Korrosionsschutzpigmente,

2,05 Gew.-% Graphit,

21,00 Gew.-% Binder auf Basis von Epoxidharzen und Isocyanaten,

0,35 Gew.-% Wasser einschließlich organischem Lösemittel.

Nur die Partikelgrößenverteilungen des elektrisch leitfähigen Eisenphosphids bzw. der übrigen anorganischen Partikel als Gemisch aus Zink, Korrosionsschutzpigmenten und Graphit wurden durch Mahlungen und ggf. durch Vermischung einzelner Mahlchargen variiert.

Darüber hinaus wurden in mehreren Parallelversuchen ähnliche thermisch härtende Bindersysteme bzw. zwei radikalisch härtende Bindersysteme mit einzelnen Mahlchargen wie in den Tabelle 1, 2 und 4 aufgezeigt an elektrisch leitfähigem Eisenphosphid bzw. der übrigen anorganischen Partikel vorbereitet und untersucht.

5 Hierbei ergaben sich keine signifikanten Unterschiede in der Schweißbarkeit und nur geringe tendenzielle Verschiebungen im mechanischen und elastischen Verhalten der Überzüge im Vergleich zu den Eigenschaften der Tabellen 1, 2, 4 und 5.

Die Versuche zeigten, daß die Optimierung der erfindungsgemäßen Beschichtung zwischen Umformbarkeit, Abpreßbarkeit, Verschleißarmut beim Umformen, chemischer Stabilität, Korrosionsbeständigkeit und Schweißbarkeit beim Widerstandspunktschweißen keineswegs einfach ist. Die elektrisch leitfähigen Partikel müssen überraschenderweise mit einem vergleichsweise hohen Volumenanteil an übergroßem Korn, das aus dem ausgehärteten Überzug
15 heraussteht, versehen sein. Dieser Anteil darf jedoch nicht zu groß und die Überkornpartikelgrößen dürfen nicht zu groß sein. Insbesondere ist darauf zu achten, daß vor allem bei dreigipfeligen Partikelgrößenverteilungen der größte Kornanteil nicht zu hohe Anteile und zu große Partikelgrößen ausmacht. Hierbei ist es vorteilhaft, wenn insbesondere die weicheren Partikelanteile im
20 Grobkornbereich oder/und deren Kornanteile größer sind als die elektrisch leitfähigen Partikel.

Tabelle 3 gibt Gemische unter Verwendung von Wolframpulver wieder. Wolfram zeigte typischerweise einen elektrischen Widerstand, der – bei vergleichbarer Reinheit – in der Größenordnung von mindestens etwa 5 % geringer ist als der von
25 Zink. Die Mohs'sche Härte betrug deutlich mehr als 4. Bei den Beispielen 21 bis 32 wurde eine Wolfram-Partikelqualität eingesetzt von technischer Reinheit, die noch weiter herunter gemahlen wurde. Dabei zeigte sich, dass sich das Wolframpulver sehr gut mahlen ließ und sich sehr weich anfühlte. Es wurde – entgegen den erwarteten Eigenschaften – gefunden, dass die Kombination von Wolframpulver mit
30 z.B. Zinkpulver oder/und Pulver einer Aluminiumlegierung oder/und Zinklegierung eine unerwartet hohe gute Schweißeignung und eine gute Flexibilität der

gehärteten Beschichtung ergab. Eine Mischung mit elektrisch leitfähigen Partikeln aus Zink und Wolfram im Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 1 bis etwa 1 : 2 ergab dabei eine Schweißeignung ähnlich wie stattdessen von Eisenphosphid allein. Das zugesetzte gemahlene Wolframpulver hatte eine Partikelgrößenverteilung mit einer
5 mittleren Partikelgröße d_{50} von 2,4 μm , mit d_{80} von 5,5 μm und mit d_{99} von 9,0 μm . Das zugesetzte Zinkpulver hatte eine Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 3,7 μm , mit d_{80} von 5,7 μm und mit d_{99} von 10,5 μm . Das zugesetzte Pulver der besonders korrosionsbeständigen Magnesium-haltigen Zinklegierung hatte eine Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße
10 d_{50} von 4,2 μm , mit d_{80} von 5,6 μm und mit d_{99} von 9,2 μm . Das zugesetzte Pulver der korrosionsbeständigen Aluminiumlegierung hatte eine Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 3,9 μm , mit d_{80} von 5,6 μm und mit d_{99} von 10,2 μm . Das zugesetzte Eisenphosphid-Pulver hatte eine Partikelgrößenverteilung mit einer mittleren Partikelgröße d_{50} von 3,8 μm , mit d_{80} von 5,1 μm und mit d_{99} von
15 8,8 μm . Statt des Wolframpulvers konnte auch Pulver von Molybdän, Tantal oder/und Niob mit ähnlich gutem Erfolg eingesetzt werden.

Tabelle 1: Trockenfilmdicke und Partikeleigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele bzw. der Vergleichsbeispiele

Beispiele, Vergleichsbeispiele	VB 1	VB 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	VB 11	VB 12
mittlere Trockenfilmdicke in μm	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
el. leistungsfähige Partikel: Anteil > 5 μm in Vol.-% der Durchgangskurve	1,5	2,0	5,0	7,5	12,5	15,0	17,5	19,0	21,0	22,0	35,0	38,0
el. leistungsfähige Partikel: Zahl der Gipfel	1	1	1	1	2	2	2	2	2	3	3	4
el. leistungsfähige Partikel: Minimum bei Y μm hinter dem Haupt-Peak	-	-	-	-	5,6	6	6,8	7	7,2	7	7,5	8
el. leistungsfähige Partikel: Anteil > Y μm in Vol.-% der Durchgangskurve	-	-	-	-	8,5	9	9,8	10,4	10,8	10,2	22,0	26,5
el. leistungsfähige Partikel: d_{98} in μm	4,8	5,5	8,0	15,0	9,5	11,0	13,0	14,0	15,0	16,5	28,0	33,0
übrige Partikel: d_{98} in μm	9,0	9,0	9,0	19,0	13,0	13,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0	19,0

Tabelle 2: Eigenschaften der gehärteten Beschichtung der erfindungsgemäßen Beispiele bzw. der Vergleichsbeispiele

Beispiele, Vergleichsbeispiele	VB 1	VB 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8	B 9	B 10	VB 11	VB 12
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	niedrig	niedrig	hoch	sehr hoch	Sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
Elastizität des Überzugs in mm: Tieflungsprüfung n. DIN EN ISO 1520	niedrig	niedrig	niedrig	mittel	hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
Mechanische Festigkeit des Überzugs	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	gut	gut	mittel	niedrig	niedrig
Fehlstellen nach dem Umformen	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	gering	gering	mittel	stark	stark
Fehlstellen beim Abpressen	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	gering	gering	mittel	stark	stark
Werkzeugverschleiß beim Abpressen	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine	gering	gering	mittel	stark	stark
Punktschweißseignung	sehr schlecht	sehr schlecht	schlecht	mittel	gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Oberflächenspritzen	sehr stark	sehr stark	stark	mittel	gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering
Schmauchspuren	sehr stark	sehr stark	stark	mittel	gering	keine	keine	keine	keine	keine	keine	keine
Korrosionsbeständigkeit	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Haftfestigkeit	gut	gut	gut bis sehr gut	gut bis sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	exzellent	exzellent	exzellent	exzellent	exzellent

Tabelle 3: Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Gemische mit einem Gehalt an Wolfram-Pulver

Beispiele	B 21	B 22	B 23	B 24	B 25	B 26	B 27	B 28	B 29	B 30	B 31	B 32
thermische Bindemittel												
1.a. Wässrige Emulsion eines Epoxidharzes „Typ 7“ (Bisphenol A)	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50	6,50
1.b. Wässrige Emulsion eines flexibilisierten Epoxidharzes „Typ 1“	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20	5,20
1.c. Wässrige Emulsion eines HDI-Isocyanates, verkappt	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75	7,75
Additive												
2.a. Polysiloxan	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
2.b. 2-Amino-2-Methyl-1-Propanol	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
elektrisch leitfähige bzw. halbleitende Elemente/Legierungen/Verbindungen												
3.a. Eisenphosphid	-	-	-	-	-	-	25,00	15,00	5,00	-	-	-
3.b. Wolfram	30,00	22,50	15,00	12,00	8,00	5,00	7,36	11,54	13,47	15,00	15,00	15,00
3.c. Aluminiumlegierung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	17,05	34,10
3.d. Zink	19,10	26,60	34,10	37,10	41,10	44,10	16,74	22,56	30,63	-	-	-
3.e. Zinklegierung	-	-	-	-	-	-	-	-	-	34,10	17,05	-
Korrosionsschutzpigmente												
4.a. Ca-modifiziertes Silicatpigment	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
4.b. Alkylammoniumsalz	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Lösemittel												
5.a. VE-Wasser	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5,00	5,00	5,00

5.b. Gesamtgehalt org. Lösemittel	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00	20,00	20,00	20,00
-----------------------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tabelle 4: Partikeleigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele je nach Trockenfilmdicke

Beispiele	B 11	B 12	B 6	B 13	B 14
mittlere Trockenfilmdicke X in μm	2,5	4,0	5,0	6,0	7,5
el. leitfähige Partikel: Anteil > X μm in Vol.-% der Durchgangskurve	12,0	20,5	15,0	10,5	7,0
el. leitfähige Partikel: Zahl der Gipfel	1	2	2	2	2
el. leitfähige Partikel: Minimum bei Y μm hinter dem Haupt-Peak	-	6	6	6	6
el. leitfähige Partikel: Anteil > Y μm in Vol.-% der Durchgangskurve	-	9	9	9	9
el. leitfähige Partikel: d_{98} in μm	5,5	11,0	11,0	11,0	11,0
übrige Partikel: d_{98} in μm	7,5	13,0	13,0	13,0	13,0

Tabelle 5: Eigenschaften der gehärteten Beschichtung der erfindungsgemäßen Beispiele je nach Trockenfilmdicke

Beispiele	B 4	B 5	B 6	B 7	B 8
Elektrische Leitfähigkeit des Überzugs	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
Elastizität des Überzugs in mm: Tiefsprüngprüfung n. DIN EN ISO 1520	hoch	hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
Mechanische Festigkeit des Überzugs	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Fehlstellen nach dem Umformen	keine	keine	keine	keine	gering
Fehlstellen beim Abpressen	keine	keine	keine	keine	gering
Werkzeugverschleiß beim Abpressen	keine	keine	keine	keine	gering
Punktschweißeignung	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut	sehr gut
Ohne Fehler erreichte Zahl an Schweißpunkten	800	1000	1100	1400	2000
Oberflächenspritzen	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering	sehr gering
Schmauchspuren	keine	keine	keine	keine	keine
Korrosionsbeständigkeit	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch	sehr hoch
Haftfestigkeit	gut	gut	sehr gut	sehr gut	exzellent

Patentansprüche

1. Lackartiges, Harz und anorganische Partikel enthaltendes Gemisch zum Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren, elektrisch leitfähigen und elektrisch schweißbaren Überzugs auf
5 eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit mindestens einer Vorbehandlungsschicht auf mindestens einer Seite der Unterlage vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch mindestens 10 Gew.-
10 % elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches aufweist und wobei diese elektrisch leitfähigen Partikel eine Partikelgrößenverteilung aufweisen, bei der 3 bis 22 Vol.-% der elektrisch leitfähigen Partikel gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments in einer
15 Volumendarstellung größer sind als die mittlere Schichtdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs bestimmt an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.
2. Lackartiges, Harz und anorganische Partikel enthaltendes Gemisch zum
20 Aufbringen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren, elektrisch leitfähigen und elektrisch schweißbaren Überzugs auf eine Unterlage, insbesondere auf eine metallische Unterlage wie z.B. ein Stahlblech, wobei die Unterlage gegebenenfalls z.B. mit mindestens einer Zinkschicht oder/und einer Zink-haltigen Legierungsschicht oder/und mit
25 mindestens einer Vorbehandlungsschicht auf mindestens einer Seite der Unterlage vorbeschichtet sein kann, wobei das Gemisch mindestens 10 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches aufweist und wobei die Hüllkurve der
30 Partikelgrößenverteilung für diese elektrisch leitfähigen Partikel gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern

Instruments bei logarithmischer Auftragung in Volumendarstellung mindestens zweigipfelig ist und in einzelne Gauß'sche Verteilungskurven aufgegliedert wird, wobei ein erstes Minimum der einzelnen Gauß'schen Verteilungskurven zwischen dem Haupt-Peak und dem nächst größeren Peak dieser Verteilungskurven bestimmt in μm um den Faktor 0,9 bis 1,8 mal so groß ist wie die mittlere Trockenfilmdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs bestimmt an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, wobei jedoch nicht mehr als 22 Vol.-% der Partikelgrößenverteilung dieser elektrisch leitfähigen Partikel größer sind als die mittlere Trockenfilmdicke.

- 10 3. Gemisch nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgrößenverteilung der übrigen anorganischen Partikel, d.h. aller anorganischen Partikel ohne die elektrisch leitfähigen Partikel, gemessen mit einem Mastersizer 2000 mit Meßkopf Hydro 2000S der Fa. Malvern Instruments einen höheren Volumenanteil der größten Partikel beim Partikelvolumendurchgangswert d_{98} oder bei der Gauß'schen Verteilungskurve mit den größten Partikelvolumina aufweist als bei dem Partikelvolumendurchgangswert d_{98} oder bei der entsprechenden Gauß'schen Verteilungskurve der elektrisch leitfähigen Partikel.
- 15 4. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es keine elektrisch leitfähigen Partikel enthält mit einem Partikelgrößendurchmesser größer als der fünffache Wert der mittleren Trockenfilmdicke des getrockneten und ggf. auch gehärteten Überzugs.
- 20 5. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es 20 bis 80 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches aufweist.
- 25 6. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich gleitfähige, sehr weiche oder weiche Partikel wie z.B.

Graphit, Molybdändisulfid, Ruß oder/und Zink bzw. Korrosionsschutzpigment(e) enthält.

7. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen Partikel ausgewählt sind aus Partikeln auf Basis von Legierungen, Borid, Carbid, Oxid, Phosphid, Phosphat, Silicat und Silicid, vorzugsweise ausgewählt aus Legierungen, Carbiden, Oxiden und Phosphiden.
8. Gemisch nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich mindestens ein Harz sowie ggf. mindestens einen Härter, mindestens einen Photoinitiator, mindestens ein Additiv, Wasser oder/und organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls 0,5 bis 15 Gew.-% Korrosionsschutzpigment(e) enthält.
9. Verfahren zum Herstellen eines polymeren, korrosionsbeständigen, verschleißarm umformbaren, elektrisch leitfähigen und elektrisch schweißbaren, anorganische Partikel enthaltenden Überzugs auf einer Unterlage, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8 auf eine gegebenenfalls vorbeschichtete Unterlage aufgebracht, gegebenenfalls getrocknet und zumindest teilweise vernetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen Partikel wie z.B. Graphit vor der Zugabe zum Gemisch bzw. im Gemisch oder/und in einem Teil des Gemisches jeweils nicht oder nur schwach gemahlen werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die elektrisch leitfähigen Partikel gesondert vermahlen und ggf. mit ähnlichen Chargen elektrisch leitfähiger Partikel gemischt werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß beim Mahlen der elektrisch leitfähigen Partikel vorwiegend das Überkorn zerkleinert wird, so daß eine engere Partikelgrößenverteilung entsteht.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Härter im Überschuß zur Menge der hiermit zu vernetzenden Bindemittel des Gemisches zugesetzt wird.
- 5 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das auf die Unterlage aufgetragene Gemisch getrocknet, eingebrannt, radikalisch bestrahlt oder/und erhitzt wird, um einen gut vernetzten, korrosionsbeständigen, zähelastischen Überzug auszubilden.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ein Überzug mit einer Dicke von weniger als 10 µm, insbesondere weniger als 8 µm, vorzugsweise weniger als 6 µm und besonders bevorzugt von weniger als 4 µm hergestellt wird, gemessen im trockenen Zustand an rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen.
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch frei oder im wesentlichen frei ist von organischen Schmiermitteln wie z.B. auf Basis von PTFE, Silicon oder Öl, anorganischen oder/und organischen Säuren oder/und Schwermetallen und anderen Kationen wie Arsen, Blei, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer oder/und Nickel.
- 20 17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage aus mindestens einem Metall oder/und mindestens einer Legierung besteht und ggf. vorbeschichtet ist, insbesondere aus einem Band oder Blech bestehend aus Aluminium, aus einer Aluminium-, Eisen- oder Magnesiumlegierung oder aus Stahl wie z.B. Automobilstählen.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Gemisch unmittelbar auf eine Vorbehandlungsbeschichtung aufgebracht wird.
19. Polymerer, korrosionsbeständiger, verschleißarm umformbarer, elektrisch leitfähiger und elektrisch schweißbarer, anorganische Partikel enthaltender Überzug auf einem dünnen Band, auf einem metallischen Blech oder auf

einem andersartigen metallischen Körper als Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zur Herstellung des Überzugs mindestens 10 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches enthält und daß das derart beschichtete Substrat beim starken Umformen bzw. starken Abpressen im Werkzeug einer großen Presse nur zu einem Abrieb von weniger als 2 g je m², insbesondere von weniger als 1 g je m², führt.

20. Polymerer, korrosionsbeständiger, verschleißarm umformbarer, elektrisch leitfähiger und elektrisch schweißbarer, anorganische Partikel enthaltender Überzug von mindestens 4 µm mittlerer Trockenfilmdicke auf einem dünnen metallischen Band, auf einem metallischen Blech oder auf einem andersartigen metallischen Körper als Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch zur Herstellung des Überzugs mindestens 10 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches enthält und daß beim Widerstandspunktschweißen durch zwei derart beschichtete Substrate mindestens 1000 Schweißpunkte, insbesondere mindestens 1100 Schweißpunkte, unter schwierigsten Schweißbedingungen wie in der Automobilindustrie heute üblich ohne Austausch bzw. Nacharbeit der Schweißelektroden und ohne störende Schmauchspuren gesetzt werden können.

21. Polymerer, korrosionsbeständiger, verschleißarm umformbarer, elektrisch leitfähiger und elektrisch schweißbarer, anorganische Partikel enthaltender Überzug von mindestens 4 µm mittlerer Trockenfilmdicke auf einem Band oder einem Blech aus Stahl von 0,8 mm Dicke, beidseitig jeweils mit mindestens einer Schicht aus Zink oder aus einer Zink-haltigen Legierung sowie ggf. mit mindestens einer Vorbehandlungsbeschichtung vorbeschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß beim Widerstandspunktschweißen durch zwei derart beschichtete Substrate mindestens 1000 Schweißpunkte, insbesondere mindestens 1100 Schweißpunkte, unter schwierigsten Schweißbedingungen

wie in der Automobilindustrie heute üblich ohne Austausch bzw. Nacharbeit der Schweißelektroden und ohne störende Schmauchspuren gesetzt werden können, wobei der Überzug mit einem Gemisch hergestellt wurde, das mindestens 10 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen
5 Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches enthält.

22. Polymerer, korrosionsbeständiger, verschleißarm umformbarer, elektrisch leitfähiger und elektrisch schweißbarer, anorganische Partikel enthaltender Überzug von mindestens 2 µm mittlerer Trockenfilmdicke auf einem Band oder
10 einem Blech von 0,8 mm Dicke aus Stahl, beidseitig jeweils mit mindestens einer Schicht aus Zink oder aus einer Zink-haltigen Legierung sowie ggf. mit mindestens einer Vorbehandlungsbeschichtung vorbeschichtet, dadurch gekennzeichnet, daß beim Widerstandspunktschweißen durch zwei derart beschichtete Substrate mindestens 1800 Schweißpunkte, insbesondere
15 mindestens 2000 Schweißpunkte, unter schwierigsten Schweißbedingungen wie in der Automobilindustrie heute üblich ohne Austausch bzw. Nacharbeit der Schweißelektroden und ohne störende Schmauchspuren gesetzt werden können, wobei der Überzug mit einem Gemisch hergestellt wurde, das mindestens 10 Gew.-% elektrisch leitfähige Partikel mit einer elektrischen
20 Leitfähigkeit besser als Partikel von reinem Zink und mit einer Mohs'schen Härte größer als 4 bezogen auf die Feststoffgehalte des Gemisches enthält.

23. Polymere und anorganische Partikel enthaltender, verschleißarm umformbarer, elektrisch leitfähiger und elektrisch schweißbarer Überzug auf einer Unterlage hergestellt mit einem Gemisch nach einem der Ansprüche 1 bis 8 oder/und
25 hergestellt mit einem Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 18.

24. Bake-hardening-empfindlicher Stahl mit mindestens einem Überzug hergestellt nach einem der Ansprüche 9 bis 18 unter thermischer Härtung bei Temperaturen nicht über 160 °C.

25. Verwendung des Überzugs hergestellt nach einem der Ansprüche 9 bis 18 als Schweißprimer, als Schutzbeschichtung beim Umformen oder/und Fügen, als Korrosionsschutz insbesondere von Flächen bzw. im Kanten-, Naht- oder/und Schweißnahtbereich, als Schutz anstelle einer Hohlraumversiegelung oder/und einer Nahtabdichtung, insbesondere für den Fahrzeugbau oder Flugzeugbau.